

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-34592

⑬ Int.Cl.⁵

C 30 B 11/00

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月5日

8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体単結晶の成長方法

⑯ 特願 昭63-181545

⑰ 出願 昭63(1988)7月22日

⑱ 発明者 吉田 清輝 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑲ 発明者 菊田 俊夫 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑳ 出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑ 代理人 弁理士 若林 広志

明細書

一、発明の名称 化合物半導体単結晶の成長方法

二、特許請求の範囲

1. 化合物半導体の融液を収容するポートの一端にシードを設置し、そのポートのシード端側にヒートシンクを設置して、ポートの周囲からポート内に供給される熱を、上記シードを通してヒートシンクで吸収しつつ化合物半導体単結晶を成長させていく方法において、上記シードをヒートシンクと直接接触させることを特徴とする化合物半導体単結晶の成長方法。

三、発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、化合物半導体単結晶の成長方法に関するもので、特に横型ポート法（温度勾配凝固法、水平ブリッジマン法など）により単結晶を成長させる際に熱流を制御して高品質の単結晶を成長させる方法に関するものである。

(従来技術)

横型ポート法は、ポートの一端にシード（種結

晶）を設置し、このシードにポート内の化合物半導体融液を付着させて単結晶を成長させていく方法である。この方法で、InPのような解離圧のきわめて高い化合物半導体の単結晶を成長させようとすると、結晶成長過程で多結晶化が生じやすく、大型の単結晶をつくることは極めて困難であった。

そこで本発明者等は先に、ポートのシード端側にヒートシンクを設置して、ポートの周囲からポート内に供給される熱を、上記シードを通してヒートシンクで吸収しつつ化合物半導体単結晶を成長させていく方法を開発した（特開昭62-187193号公報）。この方法によれば、ポートの壁面から融液の内部を通ってシードに向かう熱の流れが作られるため、ポートの壁面より融液内部の方が温度が低くなり、このため単結晶（シードまたはそこから成長したもの）と融液の界面における結晶成長が促進され、ポート壁面と融液との接觸面における結晶核の発生が抑制されて、InPなどの単結晶を確実に成長させることができる。

(課題)

しかしここれまでの方法では、シードは、ポートのシード端部に設置され、ヒートシンクとはポートの端壁を介して熱的に結合した状態にあるため、シードからヒートシンクへの熱の流れが悪く、またポートとシードの隙間などの関係から熱流抵抗も一定せず、ヒートシンクの冷却条件の設定など、温度制御が難しいという問題のあることが判明した。

(課題の解決手段とその作用)

本発明は、上記のような課題を解決するため、化合物半導体の融液を収容するポートの一端にシードを設置し、そのポートのシード端側にヒートシンクを設置して、ポートの周囲からポート内に供給される熱を、上記シードを通してヒートシンクで吸収しつつ化合物半導体単結晶を成長させていく方法において、上記シードをヒートシンクと直接接触させることを特徴とする。

シードをヒートシンクに直接接触させるには、シードの端部をポートのシード端部から突出させ

て、その端面をヒートシンクと突き合わせるようにすることが望ましい。

このようにするとシードからヒートシンクへの熱の流れが良好になり、かつ安定するため、温度制御が容易になり、かつ正確に行える。

(実施例)

以下、本発明の実施例をInPの単結晶を成長させる場合について詳細に説明する。

図-1および図-2は本発明の単結晶成長方法に用いる装置の一例を示す。図において、11は内部を真空にした石英アンプル、12はその中の一端側に設置された焼、13は他端側に設置されたポートである。ポート13内にはインジウム14が収納されており、その一端側にはシード15が設置されている。16は石英アンプル11内の焼の蒸気圧を制御する低温側電気炉、17は所定の温度プロファイルでポート13側を加熱する高温側電気炉、18は石英ライナー管、19はこれらを収納し、アルゴンを圧充填した高圧容器である。

機型ポート法では、焼12を蓄熱させ、それをイ

ンジウム14内に拡散させて、ポート13内にInPの融液を作成した後、高温側電気炉17内の温度プロファイルを徐々に変化させるか、あるいは炉内の温度プロファイルをそのままにして、電気炉17または石英アンプル11を徐々に移動させるかして、ポート13内でシード15側から単結晶を成長させていく。

この装置は、単結晶を成長させる際に、ポート13の外側から内側に向けての熱流を作り出すため、次のような構成を採用している。

まず石英アンプル11内には、ポート13のシード端側に熱伝導性のよいヒートシンク20が設置されている。また石英ライナー管18の外側のヒートシンク10の周囲には、ヒートシンク20を冷却するための冷却管21が設置されている。冷却管11は両端部を高圧容器19外に導出し、その中に冷却用の不活性ガスを流通させるものである。さらに石英ライナー管18の外側のポート13の周囲に相当する部位には、周方向および軸線方向に複数に分割された補助ヒーター22が設置されている。

また石英ライナー管18の両端には音端断熱体23が、高温側電気炉17の外端には環状の高温側炉端断熱体24が、低温側電気炉16の外端には環状の低温側炉端断熱体25がそれぞれ設置され、高圧下での対流による熱の移動を防止している。さらに両電気炉16・17の間に環状の炉間断熱体26が設置され、炉間での温度低下を防止している。また補助ヒーター22と冷却管21の間の石英ライナー管18上には補助断熱体27を巻いて、冷却管21によるポート13付近の熱的外乱を防ぐと共に、上記炉間の熱の移動を妨げる中間断熱体としての働きを兼用させている。

本発明は、このような装置でInP単結晶を成長させる際に、シード15の端部をポート13のシード端部から突出させてヒートシンク20に直接接触させた状態で、融液の合成、単結晶の成長を行うものである。その様子を図-3(a)～(d)に示す。シード15は下面に溝を形成し、この溝にポート13のシード端部13aの端壁13bを差し込むようにしてシード端部13a上に設置される。これによりシード15の端

部はシード棚の端壁13bを乗り越えてシード棚13aの外に突出した状態となり、その端面をヒートシンク20に直接接触させることができる。またシード15はシード棚の端壁13bに引っ掛かった状態となるため移動するおそれもない。なおヒートシンク20にはシード15の先端が入る凹部20aが形成されている。31は合成されたInP融液を示す。

このほかのシードの設置の仕方としては、図-4に示すようにシード棚13aの端壁を除去して、そこにシード15を設置することも可能である。このようにすればシード15に溝を形成する必要がなくなり、かつシード15内の熱の流れも一様になるという利点がある。もちろんこの場合は、シード15とシード棚13aの隙間から融液31が漏れないよう注意する必要がある。

またこのほか、シード棚の端壁を全部除去するのではなく、端壁の下部だけを残すようにすれば、シードに形成する溝を浅くすることができる。

シードを以上のように設置した後、図-1のように石英アンプル11を電気炉16・17の中に入れて

昇温する。昇温時の注意点としては、シード15の熱分解を抑えるため、石英アンプル11内の換気は常にInPのその時の温度における解離圧よりも1~2 atm高めにすること、また高圧容器19内のアルゴン圧は、この石英アンプル11内の圧力と平衡するように印加し、これにより石英アンプル11の破裂を防止すること、そしてシード15には7°C/cm以上との温度勾配がつくように温度制御することである。このようにしてポート13内の融液部の温度をInPの融点よりわずかに高い温度(1065°C)まで昇温する。このときのポート部の温度分布は図-5のようになる。シード部の温度勾配($\Delta T / \Delta X$)は7°C/cm以上に保つ。

この温度で2時間保持し、InP融液を合成する。融液が合成されると、シード15は図-3に示すように融液31と接触するが、シード15には上記の温度勾配が与えられているため、融液31には溶けない。

融液合成後、結晶成長を開始するが、このときシード15と融液31との濡れをよくするため、シード

D15の融液側端部のみ1~2°C温度を上げて、その部分を溶かしてシード15と融液31を確実に接触させる。このあと固液界面に4°C/cm以上の温度勾配を与えて結晶成長を開始する。

ところで通常の温度勾配凝固法でInP単結晶成長を行うと、電気炉内の温度分布は図-7のように融液内の温度Aが石英アンプルの外側の温度Bより高くなることがある。このような状態では、融液からポート壁を通りポート外に出ていく熱流が存在することになり、このときの固液界面は図-9に点線で示すように融液に対し凸面となり、ポート内壁面から結晶核が発生しやすく、また双晶も発生しやすくなり、単結晶を成長させることができて困難になる。

このため電気炉内の温度分布は、図-8のように融液内の温度Aが石英アンプル外の温度Bより低くなるように制御することが必要となる。これを実現するため図-1の装置では補助ヒーター22、ヒートシンク20、冷却管21等を設けて、ポート外からポート内に供給される熱を、シード15を通して

ヒートシンクで吸収するようにしているのである。このときの融液温度Aとアンプル外温度Bの差は、実験によると(B-A)/cm ≈ 4°C/cmに保つことが好ましい。このような温度差は前述のようにシード15をヒートシンク20に直接接触させておくことにより容易に得ることができる。以上のような温度分布を実現すると固液界面は図-10に点線で示すように融液に対し凸面となり、安定した単結晶成長が可能となる。

さらにInPの高品質単結晶を得るには、図-6に示すように結晶成長中のポート部の最低温度を1000°C以上に保つことも重要である。実際にこの温度が990°C以下になったとき、成長プロセスで生じたと思われるクラックがInP単結晶内に見られた。ポート部の最低温度を1000°C以上に保つと、このクラックの発生は抑えられた。

以上の実施例ではInP単結晶の成長方法について説明したが、本発明は高解離圧を有する他の化合物半導体例えばII-VI族化合物半導体の単結晶成長にも適用することができる。

また上記実施例では融液をアンプル内で直接合成する場合を説明したが、予め製造された化合物半導体の多結晶原料を溶融させて融液を作成してもよい。

さらに本発明は水平ブリッジマン法にも適用可能である。

(発明の詳細な説明)

以上説明したように本発明によれば、シードをヒートシンクに直接接触させてヒートシンク側で熱を吸引しながら単結晶を成長させるようにしたので、成長中の単結晶からシード、ヒートシンクへの熱の流れがスムーズになり、安定した温度制御が行えるため、高品質の化合物半導体単結晶を製造できる利点がある。

四、図面の簡単な説明

図-1は本発明の単結晶成長方法に使用する装置の一例を示す縦断面図、図-2は図-1のII-II線における横断面図、図-3(a)(b)は本発明の一実施例を示す縦断面図および平面図、図-4は本発明の他の実施例を示す縦断面図、図-5は融液

合成時および単結晶成長開始時の温度分布を示すグラフ、図-6は単結晶成長中の温度分布を示すグラフ、図-7は従来の温度勾配凝固法における温度分布を示すグラフ、図-8は改良された温度勾配凝固法における温度分布を示すグラフ、図-9は図-1の温度分布における単結晶の成長状態を示す平面図、図-10は図-8の温度分布における単結晶の成長状態を示す平面図である。

13:ポート、13a:シード端、15:シード、20:ヒートシンク、31:融液。

出願人代理人 弁理士 若林廣志



図-1

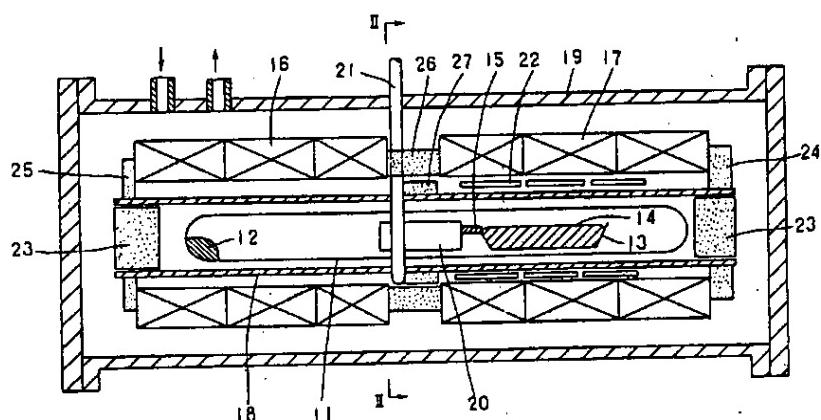


図-2

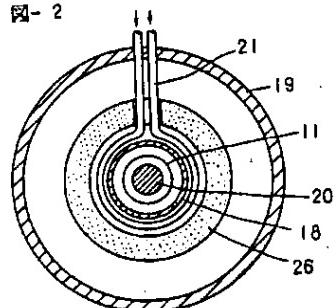


図-3

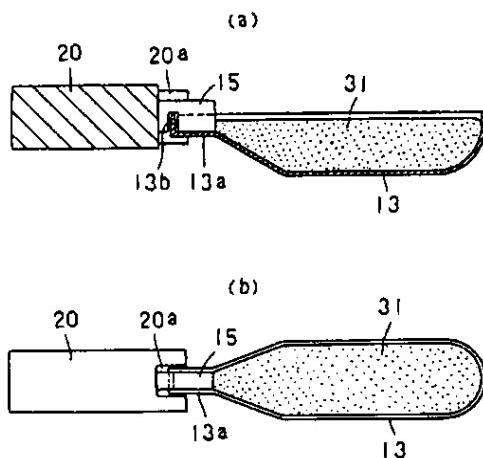


図-4

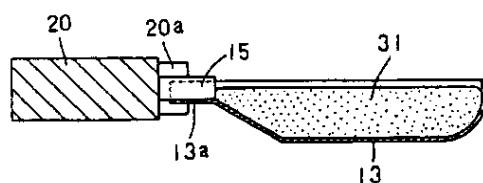


図-5

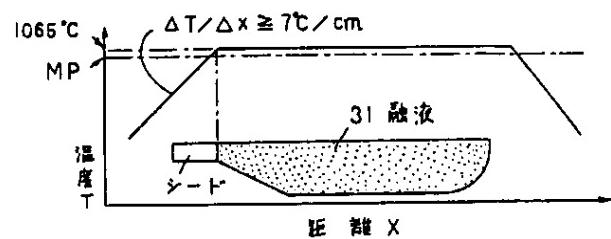


図-6

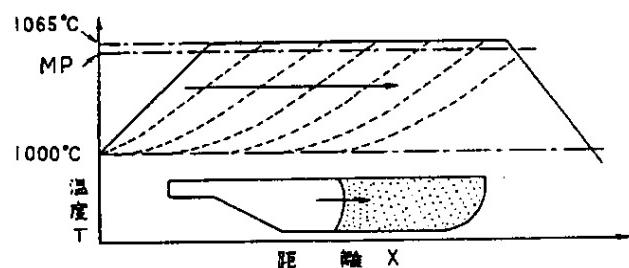


図-7

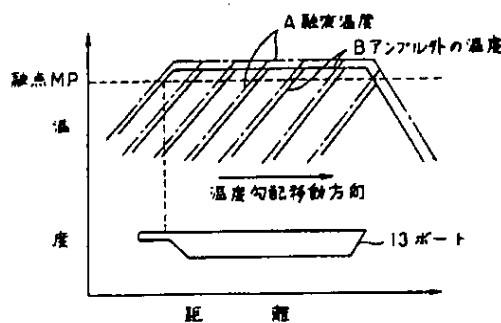


図-9



図-8

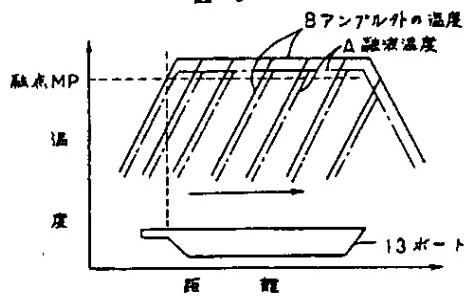


図-10

